



|   |    |                                    |
|---|----|------------------------------------|
| (51) 国際特許分類6<br>G02C 7/04, C08F 220/30, 230/08,<br>212/14 | A1 | (11) 国際公開番号<br><b>WO98/33089</b>   |
|   |    | (43) 国際公開日<br>1998年7月30日(30.07.98) |

|   |                                    |  |
|---|------------------------------------|--|
| (21) 国際出願番号<br><b>PCT/JP98/00153</b>  | (22) 国際出願日<br>1998年1月19日(19.01.98) | (81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).<br>添付公開書類<br>国際調査報告書 |
| (30) 優先権データ<br>特願平9/10225   | 1997年1月23日(23.01.97)               | JP   |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>株式会社 メニコン(MENICON CO., LTD.)[JP/JP]<br>〒460 愛知県名古屋市中区葵三丁目21番19号 Aichi, (JP)  |                                    |  |
| (72) 発明者 ; および<br>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)<br>平谷治之(HIRATANI, Haruyuki)[JP/JP]<br>中嶋辰登士(NAKAJIMA, Tatsutoshi)[JP/JP]<br>〒487 愛知県春日井市高森台五丁目1番地10<br>株式会社 メニコン 総合研究所内 Aichi, (JP) |                                    |  |
| (74) 代理人<br>弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHINA, Sohta et al.)<br>〒540 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル<br>Osaka, (JP)   |                                    |  |

(54)Title: **PROCESS FOR PRODUCING CONTACT LENS WITH HYDROPHILIC SURFACE AND CONTACT LENS OBTAINED THEREBY**

(54)発明の名称 親水性表面を有するコンタクトレンズの製法およびそれからえられたコンタクトレンズ

**(57) Abstract**

A process for producing a contact lens with a hydrophilic surface which comprises copolymerizing copolymerizable ingredients comprising at least one monomer (A) selected among ketalized sugar (meth)acrylates and ketalized sugar glycerol (meth)acrylates and at least one monomer (B) copolymerizable with monomer (A) and treating a contact lens material comprising the resultant copolymer with an acid, wherein monomer (B) comprises at least one hydrophobic monomer selected among silicomonomers, fluoromonomers, and silicofluoromonomers; and a contact lens which is obtained thereby and combines high oxygen permeability, long-lasting excellent surface hydrophilicity, and excellent nonfouling property.

ケタール化糖(メタ)アクリレートおよびケタール化糖グリセロール(メタ)アクリレートの少なくとも1種のモノマー(A)と、モノマー(A)と共に重合可能なモノマー(B)とを含有した共重合成分を共重合させてえられた共重合体からなるコンタクトレンズ材料に酸処理を施すコンタクトレンズの製法で、モノマー(B)がシリコン含有モノマー、フッ素含有モノマーならびにシリコンおよびフッ素含有モノマーの少なくとも1種の疎水性モノマーを含有したものである親水性表面を有するコンタクトレンズの製法、ならびにそれからえられた、高酸素透過性、持続性を有するすぐれた表面親水性およびすぐれた耐汚染性を兼備したコンタクトレンズ。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|                 |              |                      |               |
|-----------------|--------------|----------------------|---------------|
| AL アルバニア        | FI フィンランド    | LT リトアニア             | SN セネガル       |
| AM アルミニア        | FR フランス      | LU ルクセンブルグ           | SZ スワジランド     |
| AT オーストリア       | GA ガボン       | LV ラトヴィア             | TG チャード       |
| AU オーストラリア      | GB 英国        | MC モナコ               | TG トーゴー       |
| AZ アゼルバイジャン     | GE グルジア      | MD モルドヴァ             | TJ タジキスタン     |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GH ガーナ       | MG マダガスカル            | TM トルクメニスタン   |
| BB バルバドス        | GM ガンビア      | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TR トリニダッド・トバゴ |
| BEE ベルギー        | GN ギニア       | ML マリ                | UA ウクライナ      |
| BFF ブルキナ・ファソ    | GW ギニア・ビサオ   | MN モンゴル              | UGS 米国        |
| BG ブルガリア        | GR ギリシャ      | MR モーリタニア            | UZ ウガンダ       |
| BJ ベナン          | HU ハンガリー     | MW マラウイ              | VN ウスベキスタン    |
| BR ブラジル         | ID インドネシア    | MX メキシコ              | YU ヴィエトナム     |
| BY ベラルーシ        | IIL アイルランド   | NE ニジエール             | ZW ユーゴースラヴィア  |
| CA カナダ          | IS イスラエル     | NL オランダ              |               |
| CF 中央アフリカ       | IT アイスランド    | NO ノルウェー             |               |
| CG コンゴ共和国       | JP 日本        | NZ ニュージーランド          |               |
| CH スイス          | KE ケニア       | PL ポーランド             |               |
| CJ コートジボアール     | KG キルギス      | PT ポルトガル             |               |
| CM カメルーン        | KP 北朝鮮       | RU ルーマニア             |               |
| CN 中国           | KR 韓国        | SD ロシア               |               |
| CU キューバ         | KZ カザフスタン    | SE スーダン              |               |
| CY キプロス         | LC セント・ルシア   | SGE スウェーデン           |               |
| CZ チェコ          | LH リヒテンシュタイン | SGI シンガポール           |               |
| DE ドイツ          | LK スリランカ     | SI スロヴェニア            |               |
| DK デンマーク        | LR リベリア      | SK スロ伐キア             |               |
| EE エストニア        | LS レソト       | SL シエラ・レオネ           |               |
| ES スペイン         |              |                      |               |

## 明 紹 書

親水性表面を有するコンタクトレンズの製法

およびそれからえられたコンタクトレンズ

技術分野

5 本発明は、親水性表面を有するコンタクトレンズの製法およびそれからえられたコンタクトレンズに関する。さらに詳しくは、高酸素透過性を有するとともに、その表面にすぐれた親水性が付与され、しかもかかる親水性が長時間にわたって良好に維持され、さらに耐脂質付着性  
10 などの耐汚染性にすぐれたコンタクトレンズを容易に製造しうる方法および該方法によってえられた親水性表面を有するコンタクトレンズに関する。

背景技術

近年、コンタクトレンズのなかでも、とくに長時間の連続装用が可能なコンタクトレンズの需要が高まってきており、種々のレンズの開発が進められている。

前記長時間の連続装用が可能なコンタクトレンズは、酸素透過性にすぐれることはもちろんであるが、レンズ素材の眼組織、とくに角膜組織に対する親和性が大きな要素となることが知られている。したがって、高酸素透過性を有するうえ、眼組織に対する親和性にすぐれ、さらにかかる親和性が長時間にわたって維持されるコンタクトレンズの研究が重ねられている。しかしながら、未だ満足するコンタクトレンズがえられていないのが実情で  
25 ある。

しかも、とくに含水性コンタクトレンズは、涙液中の脂質がレンズに固着しやすく、それによって装用感や透明性が低下するおそれがあるので、耐脂質付着性などの耐汚染性にすぐれたものであることが望ましい。

5 また、含水率が5重量%程度以下の非含水性コンタクトレンズとしては、従来、(メタ)アクリレート系モノマー やシリコン含有モノマーなどを主成分としてえられた共重合体からなるものが広く普及している。

しかしながら、この種の非含水性コンタクトレンズは、  
10 基本的に疎水性であることから、表面の親水性に劣り、涙液などとなじみにくく、装用感がわるいという欠点を有する。

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、  
15 高酸素透過性を有するとともに、その表面にすぐれた親水性が付与され、しかもかかる親水性が長時間にわたって良好に維持され、さらに耐脂質付着性などの耐汚染性にすぐれたコンタクトレンズを容易に製造しうる方法および該方法によってえられた親水性表面を有するコンタクトレンズを提供することを目的とする。

20

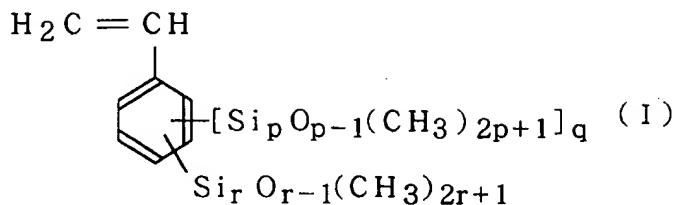
### 発明の開示

本発明は、

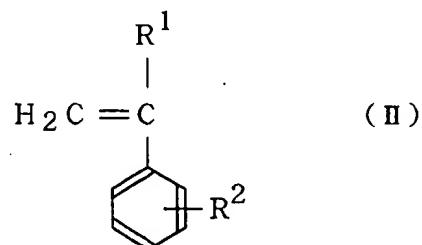
①ケタール化された糖(メタ)アクリレートおよびケタール化された糖グリセロール(メタ)アクリレートから選ばれた少なくとも1種の重合性モノマー(A)と、  
25 重合性モノマー(A)と共に重合可能な重合性モノマー(B)とを含有した共重合成分を共重合させてえられた共重合体からなるコンタクトレンズ材料に酸処理を施すことを

特徴とする親水性表面を有するコンタクトレンズの製法において、

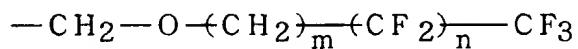
重合性モノマー（B）が一般式（I）：



5 （式中、pは1～15の整数、qは0または1、rは1～15の整数を示す）で表わされるシリコン含有モノマー、一般式（II）：

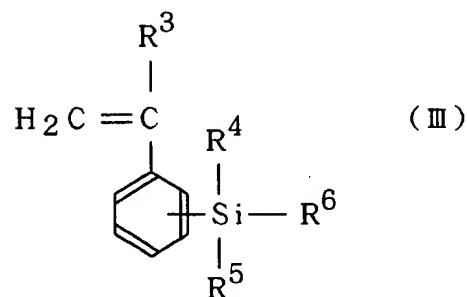


10 （式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup>は炭素数1～10のフルオロアルキル基または一般式：



（式中、mは1～3の整数、nは0または1～7の整数を示す）で表わされる基を示す）で表わされるフッ素含有モノマーならびに一般式（III）：

15



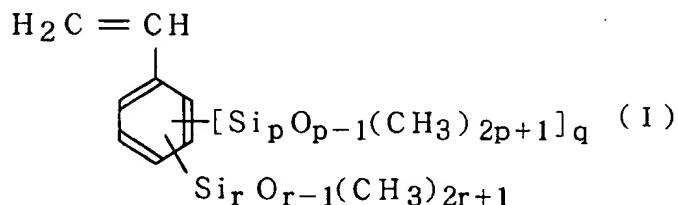
(式中、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立してメチル基または-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、R<sup>6</sup>は炭素数1～10のフルオロアルキル基を示し、その中にエーテル結合を有してもよい)で表わされるシリコンおよびフッ素含有モノマーから選ばれた少なくとも1種の疎水性モノマー(X1)を含有したものである親水性表面を有するコンタクトレンズの製法、ならびに②前記製法によってえられた親水性表面を有するコンタクトレンズに関する。

10

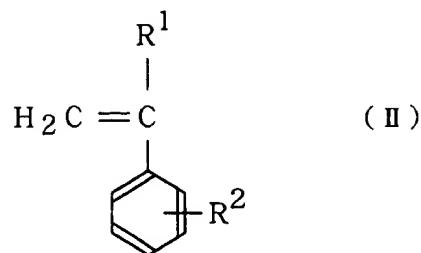
発明を実施するための最良の形態

本発明において、親水性表面を有するコンタクトレンズは、

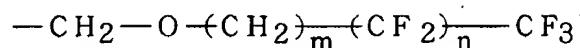
ケタール化された糖（メタ）アクリレートおよびケタール化された糖グリセロール（メタ）アクリレートから選ばれた少なくとも1種の重合性モノマー（A）と、重合性モノマー（A）と共に重合可能な重合性モノマー（B）とを含有した共重合成分を共重合させてえられた共重合体からなるコンタクトレンズ材料に酸処理を施すことによってえられ、このとき、前記重合性モノマー（B）が一般式（I）：



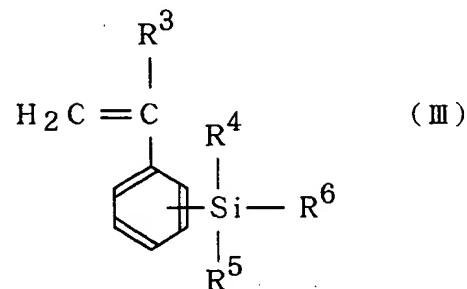
(式中、 $p$  は 1 ~ 15 の整数、 $q$  は 0 または 1、 $r$  は 1 ~ 15 の整数を示す) で表わされるシリコン含有モノマー、一般式 (11) :



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup>は炭素数1～10のフルオロアルキル基または一般式：



5 (式中、mは1～3の整数、nは0または1～7の整数を示す)で表わされる基を示す)で表わされるフッ素含有モノマーならびに一般式(III)：



(式中、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は10それぞれ独立してメチル基または-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、R<sup>6</sup>は炭素数1～10のフルオロアルキル基を示し、その中にエーテル結合を有してもよい)で表わされるシリコンおよびフッ素含有モノマーから選ばれた少なくとも1種の疎水性モノマー(X1)を含有したものである。

15 本発明において、前記ケタール化された糖(メタ)アクリレートおよびケタール化された糖グリセロール(メタ)アクリレートから選ばれた少なくとも1種の重合性モノマー(A)が用いられている点に、1つの大きな特

徴がある。

なお、本明細書にいう「～（メタ）アクリレート」とは、「～アクリレートおよび／または～メタクリレート」を意味し、その他の（メタ）アクリレート誘導体についても同様である。  
5

前記重合性モノマー（A）は、コンタクトレンズの表面に長時間にわたって好適に維持される親水性を与えるとともに、コンタクトレンズの耐汚染性を向上させるための成分である。

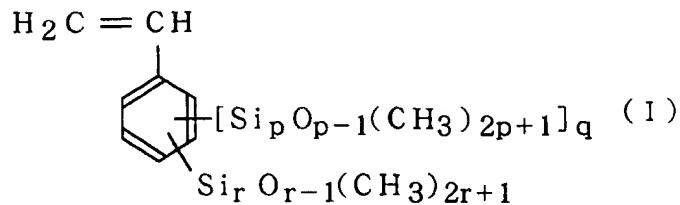
10 前記重合性モノマー（A）の代表例としては、たとえば 1・2 : 3・4 - ジ - O - イソプロピリデン - 6 - O - (メタ) アクリロイル - D - ガラクトピラノシド（別名 1・2 : 3・4 - ジ - O - イソプロピリデン - 6 - (メタ) アクリロイル - D - ガラクトース）、1・2 : 5・  
15 6 - ジ - O - イソプロピリデン - 3 - O - (メタ) アクリロイル - D - グリコフラノシド（別名 1・2 : 5・6 - ジ - O - イソプロピリデン - 3 - O - (メタ) アクリロイル - D - グルコース）などのケタール化された糖（メタ）アクリレート；1・3 - O - イソプロピリデングリセロール（メタ）アクリレート、2・3 - O - イソプロピリデングリセロール（メタ）アクリレート、2 - メチル - 2 - エチル - 4 - (メタ) アクリロイルオキシメチル - 1・3 - ジオキソラン、2 - メチル - 2 - イソブチル - 4 - (メタ) アクリロイルオキシ - 1・3 - ジオキ  
20 ソラン、2 - メチル - 2 - フェニル - 4 - (メタ) アクリロイルオキシメチル - 1・3 - ジオキソラン、2 - フェニル - 4 - (メタ) アクリロイルオキシメチル - 1・3 - ジオキソランなどのケタール化された糖グリセロー  
25

ル（メタ）アクリレートがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、親水性の付与効果および耐汚染性の向上効果が大きいという点から、1・3-O-イソプロピリデン  
5 グリセロールメタクリレートおよび2・3-O-イソプロピリデングリセロールメタクリレートがとくに好ましい。

重合性モノマー（A）の量は、かかる重合性モノマー（A）を用いたことによる親水性の付与効果および耐汚染性の向上効果を充分に発現させるためには、共重合成分全量の1重量%以上、好ましくは3重量%以上であることが望ましい。また酸素透過性の向上効果を充分に発現させるためには、重合性モノマー（A）の量は、共重合成分全量の50重量%以下、好ましくは30重量%以下であることが望ましい。  
10  
15

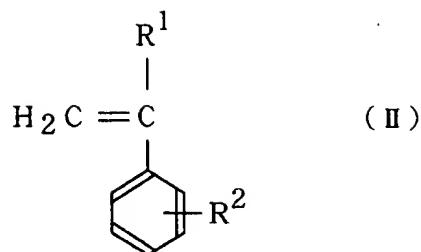
本発明に用いられる共重合成分は、前記重合性モノマー（A）とともに、該重合性モノマー（A）と共に重合可能な重合性モノマー（B）を含有したものであり、該重合性モノマー（B）は、コンタクトレンズ材料を形成しうるものである。  
20

本発明においては、前記重合性モノマー（B）が一般式（I）：

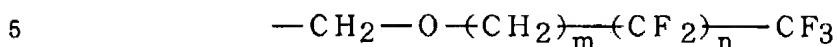


（式中、pは1～15の整数、qは0または1、rは1～15の整数を示す）で表わされるシリコン含有モノマー、  
25

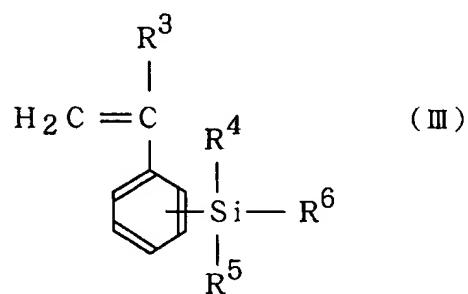
一般式 (II) :



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup>は炭素数1～10のフルオロアルキル基または一般式：



(式中、mは1～3の整数、nは0または1～7の整数を示す)で表わされる基を示す)で表わされるフッ素含有モノマーおよび一般式 (III) :



10 (式中、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立してメチル基または-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、R<sup>6</sup>は炭素数1～10のフルオロアルキル基を示し、その中にエーテル結合を有してもよい)で表わされるシリコンおよびフッ素含有モノマーから選ばれた少なくとも1種の疎水性モノマー(X1)を含有したものであることに大きな特徴の1つがある。

前記疎水性モノマー(X1)は、コンタクトレンズの酸素透過性を向上させるための成分であるほか、前記重

合性モノマー( A )との相溶性にすぐれるため、良好に共重合を行なうことができ、透明性にすぐれたコンタクトレンズがえられる。

前記一般式(I)で表わされるシリコン含有モノマーにおいては、pまたはrが16以上の整数であるばあいには、その精製や合成が困難となり、さらにはえられるコンタクトレンズの硬度が低下する傾向がある。またqが2以上の整数であるばあいには、該シリコン含有モノマーの合成が困難となる傾向がある。

前記一般式(I)で表わされるシリコン含有モノマーの代表例としては、たとえばトリス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシリルスチレン、(トリメチルシロキシ)ジメチルシリルスチレン、トリス(トリメチルシロキシ)シロキシジメチルシリルスチレン、[ビス(トリメチルシロキシ)メチルシロキシ]ジメチルシリルスチレン、ヘプタメチルトリシロキサニルスチレン、ノナメチルテトラシロキサニルスチレン、ペンタデカメチルヘプタシロキサニルスチレン、ヘンエイコサメチルデカシロキサニルスチレン、ヘプタコサメチルトリデカシロキサニルスチレン、トリメチルシロキシペンタメチルジシロキシメチルシリルスチレン、トリス(ペンタメチルジシロキシ)シリルスチレン、トリス(トリメチルシロキシ)シロキシビス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン、ビス(ヘプタメチルトリシロキシ)メチルシリルスチレン、トリス[メチルビス(トリメチルシロキシ)シロキシ]シリルスチレン、トリメチルシロキシビス[トリス(トリメチルシロキシ)シロキシ]シリルスチレン、ノナメチルテトラ

シロキシウンデシルメチルペンタシロキシメチルシリル  
スチレン、トリス [ トリス (トリメチルシロキシ) シロ  
キシ ] シリルスチレン、トリス (トリメチルシロキシヘ  
キサメチル) テトラシロキシトリス (トリメチルシロキ  
シ) シロキシトリメチルシロキシシリルスチレン、ノナ  
キス (トリメチルシロキシ) テトラシロキサンイルスチレ  
ン、ビス (トリデカメチルヘキサシロキシ) メチルシリ  
ルスチレンなどがあげられ、これらは単独でまたは 2 種  
以上を混合して用いることができる。

10 前記一般式 (II) で表わされるフッ素含有モノマーの代表例としては、たとえば 2, 2, 2-トリフルオロエチルスチレン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルスチレン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-*t*-ペンチルスチレン、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルスチレン、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-*t*-ヘキシルスチレン、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチルスチレン、2, 2, 2, 2', 2', 2' -ヘキサフルオロイソプロピルスチレン、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘプタフルオロブチルスチレン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルスチレン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチルスチレン、4-ビニルベンジル-2', 2', 2' -トリフルオロエチルエーテル、4-ビニルベンジル-3', 3', 3' -トリフルオロプロピルエーテル、4-ビニルベンジル-4', 4', 4' -トリフルオロブチルエーテル、4-ビニルベンジル-2', 2', 3', 3', 3' -ペンタフルオロプロピルエーテル、4-ビニルベンジル-2', 2', 3'

15

20

25

' , 3' , 4' , 4' , 4' -ヘプタフルオロブチルエーテル、4-ビニルベンジル-3' , 3' , 4' , 4' , 5' , 5' , 6' , 6' , 6' -ノナフルオロヘキシルエーテル、4-ビニルベンジル-3' , 3' , 4' , 4  
5' , 5' , 5' , 6' , 6' , 7' , 7' , 8' , 8' , 9' , 9' , 10' , 10' , 10' -ヘプタデカフルオロデシルエーテルなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

前記一般式 (III) で表わされるシリコンおよびフッ素含有モノマーの代表例としては、たとえばフルオロメチルジメチルシリルスチレン、ジフルオロメチルジメチルシリルスチレン、トリフルオロメチルジメチルシリルスチレン、フルオロプロピルジメチルシリルスチレン、フルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、ジフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、トリフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、テトラフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、ペンタフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、ヘキサフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、ヘプタフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、オクタフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、ノナフルオロヘキシルジメチルシリルスチレン、デカフルオロオクチルジメチルシリルスチレン、トリデカフルオロオクチルジメチルシリルスチレン、テトラデカフルオロオクチルジメチルシリルスチレン、ヘプタデカフルオロオクチルジメチルシリルスチレンなどのフルオロアルキルジメチルシリルスチレン；トリフルオロメチルビス [トリメチルシロキシ] シリルスチレン、ヘプタフルオロプロピルビス [トリメチルシロキシ] シリルス

チレン、デカフルオロオクチルビス[トリメチルシロキシ]シリルスチレン、トリデカフルオロオクチルビス[トリメチルシロキシ]シリルスチレン、テトラデカフルオロオクチルビス[トリメチルシロキシ]シリルスチレン、  
5 ヘプタデカフルオロオクチルビス[トリメチルシロキシ]シリルスチレンなどのフルオロアルキルビス[トリメチルシロキシ]シリルスチレン；トリフルオロメチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、ジフルオロメチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、トリフル  
10 オロメチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、ヘプタフルオロプロピルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、トリデカフルオロヘキシルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、デカフルオロオクチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、トリデカフルオ  
15 ロオクチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン、ヘプタデカフルオロオクチルメチルトリメチルシロキシシリルスチレンなどのフルオロアルキルメチルトリメチルシロキシシリルスチレン；トリフルオロメトキシジフル  
20 オロメチルジメチルシリルスチレン、トリフルオロメトキシテトラフルオロエチルジメチルシリルスチレン、ヘプタフルオロエトキシジフルオロエチルジメチルシリルスチレン、トリフルオロメトキシジフルオロメチルトリメチルシロキシシリルスチレンなどのアルコキシ基含有フルオロスチレン誘導体などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

なお、本発明に用いられる疎水性モノマー(X1)は、前記したように、一般式(I)で表わされるシリコン含

有モノマー、一般式 (II) で表わされるフッ素含有モノマー、ならびに一般式 (III) で表わされるシリコンおよびフッ素含有モノマーから選ばれた少なくとも 1 種であるが、これらの一部を、たとえばヘプタメチルシクロテトラシロキサンニルスチレン、ヘプタメチルシクロテトラシロキシビス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン、トリプロピルテトラメチルシクロテトラシロキサンニルスチレンなどの前記以外のシリコン含有スチレン誘導体；  
 5  $[(CH_3)_3SiO]_3Si(CH_2)_2-C(CF_3)_2-$   
 10  $O-CO-CH=CH_2$ 、 $[(CH_3)_3SiO]_3Si(CH_2)$   
 $2-C(CF_3)_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ 、 $[(CH_3)_3SiO]_3Si(CH_2)_3-C(CF_3)_2-O-CO-$   
 $CH=CH_2$ 、 $[(CH_3)_3SiO]_3Si(CH_2)_3-C(CF_3)_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ などの含  
 15 フッ素シリコーンなどに置換えて用いてよい。

疎水性モノマー (X 1) の量は、えられるコンタクトレンズの酸素透過性を充分に向上させるためには、共重合成分全量の 10 重量 % 以上、好ましくは 30 重量 % 以上であることが望ましい。また親水性の付与効果および耐汚染性の向上効果を充分に発現させるためには、疎水性モノマー (X 1) の量は、共重合成分全量の 99 重量 % 以下、好ましくは 90 重量 % 以下であることが望ましい。

また、本発明においては、えられるコンタクトレンズの耐汚染性をさらに向上させるために、疎水性モノマーとして、その水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を有するフルオロアルキル(メタ)アクリレート (X 2) を重合性モノ

マー( B )に含有させることができる。

前記フルオロアルキル(メタ)アクリレート(X2)の代表例としては、たとえば2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロ-t-ペンチル(メタ)アクリレート、2,2,3,4,4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、2,2,3,4,4-ヘキサフルオロ-t-ヘキシル(メタ)アクリレート、2,3,4,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ビス(トリフルオロメチル)ペンチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、2,2,2,2',2',2'-ヘキサフルオロイソプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4-ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-ドデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-ドデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-トリデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-ヘキサデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、3,

3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9,  
10, 10, 10 - ヘプタデカフルオロデシル(メタ)  
アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7,  
7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11 - オクタ  
5 デカフルオロウンデシル(メタ) アクリレート、3, 3,  
4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10,  
10, 11, 11, 11 - ノナデカフルオロウンデシル  
(メタ) アクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6,  
6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11,  
10 12, 12 - エイコサフルオロドデシル(メタ) アクリ  
レートなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上  
を混合して用いることができる。

フルオロアルキル(メタ)アクリレート(X2)の量  
は、コンタクトレンズの耐汚染性の向上効果を充分に発  
15 現させるためには、共重合成分全量の1重量%以上、好  
ましくは5重量%以上であることが望ましい。また親水  
性の付与効果を充分に発現させるためには、フルオロアル  
キル(メタ)アクリレート(X2)の量は、共重合成分全量の90重量%以下、好ましくは80重量%以下で  
20 あることが望ましい。

また、本発明においては、えられるコンタクトレンズ  
の硬度を調節したり、機械的強度を向上させるなどの目的  
で、前記疎水性モノマー(X1)およびフルオロアルキル  
25 (メタ)アクリレート(X2)以外の疎水性モノマー  
(X3)が重合性モノマー(B)に含有されていてもよ  
い。

前記疎水性モノマー(X3)の代表例としては、たと  
えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリ

リレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）  
5 アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、n-デシル（メタ）アクリレート、n-ドデシル（メタ）アクリレート、n-ペンチル（メタ）アクリレート、t-ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル（メタ）アクリレート；2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、3-エトキシプロピル（メタ）  
10 アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレートなどのアルコキシアルキル（メタ）アクリレート；エチルチオエチル（メタ）アクリレート、メチルチオエチル（メタ）アクリレートなどのアルキルチオアルキル（メタ）アクリレート；スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン；メチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、 $t$ er $t$ -ブチルスチレン、イソブチルスチレン、ペンチルスチレンなどのアルキルスチレン；メチル- $\alpha$ -メチルスチレン、エチル- $\alpha$ -メチルスチレン、プロピル- $\alpha$ -メチルスチレン、ブチル- $\alpha$ -メチルスチレン、  
15  $t$ er $t$ -ブチル- $\alpha$ -メチルスチレン、イソブチル- $\alpha$ -メチルスチレン、ペンチル- $\alpha$ -メチルスチレンなどのアルキル- $\alpha$ -メチルスチレン；トリメチルシ

ロキシジメチルシリルメチル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、モノ[メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ]ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス[メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ]シリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルエチルテトラメチルジシロキシプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルエチルテトラメチルジシロキシメチル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキサニルプロピル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリプロピルシクロテトラシロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレートなどのシリコン含有（メタ）アクリレートなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

疎水性モノマー(X3)の量は、かかる疎水性モノマー(X3)を用いたことによる硬度調節効果や機械的強度の向上効果を充分に発現させるためには、共重合成分全量の0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上であることが望ましい。また親水性の付与効果および耐汚染性の向上効果を充分に発現させるためには、疎水性モノマー(X3)の量は、共重合成分全量の70重量%以下、好ましくは50重量%以下であることが望ましい。

また、本発明においては、えられるコンタクトレンズに含水性を付与したり、その表面の親水性をさらに向上させるために、親水性モノマー(Y)を重合性モノマー(B)に含有させることができる。

前記親水性モノマー(Y)の代表例としては、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系モノマー；N-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリドン、N-ビニル

カプロラクタム、N-ビニルカプリルラクタムなどのビニルラクタム類；アミノエチル（メタ）アクリレート、N-メチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどのアミノアルキル（メタ）アクリレート；メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレートなどのアルコキシ基含有（メタ）アクリレート；無水マレイン酸；マレイン酸；フマル酸；フマル酸誘導体；アミノスチレン；ヒドロキシスチレンなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでは、親水性の向上効果が大きいという点から、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド系モノマーおよびビニルラクタム類から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

親水性モノマー（Y）の量は、親水性の向上効果を充分に発現させるためには、共重合成分全量の0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上であることが望ましい。また酸素透過性および耐汚染性の向上効果を充分に発現させるためには、親水性モノマー（Y）の量は、共重合成分全量の20重量%以下、好ましくは15重量%以下であることが望ましい。

なお、本発明の製法は、とくに親水性に劣る、含水率が5重量%程度以下の非含水性コンタクトレンズの製造に適用することが好ましく、重合性モノマー（B）のなかの前記疎水性モノマー（X）（（X<sub>1</sub>）～（X<sub>3</sub>））および親水性モノマー（Y）は、かかる非含水性コンタ

クトレンズがえられるように適宜選択することが好ましい。

さらに、本発明においては、コンタクトレンズの機械的強度を向上させ、耐久性を付与する目的で、重合性モノマー（B）に架橋性モノマー（Z）を含有させることができる。

前記架橋性モノマー（Z）の代表例としては、たとえばエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジアリルフマレート、アリル（メタ）アクリレート、ビニル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、メタクリロイルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルタルトアジピン酸ジアリル、トリアリルジイソシアネート、 $\alpha$ -メチレン-N-ビニルピロリドン、4-ビニルベンジル（メタ）アクリレート、3-ビニルベンジル（メタ）アクリレート、2, 2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス（（メタ）アクリロイルオキシフェニル）プロパン、1, 4-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン、1, 3-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン、1, 2-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル）ベンゼン、1, 4-ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシイソプロピル）ベンゼン、1, 3-ビス

(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼンなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

5 架橋性モノマー(Z)の量は、機械的強度の向上効果をおよび耐久性の付与効果を充分に発現させるためには、共重合成分全量の0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上であることが望ましい。またコンタクトレンズが脆くなるおそれなくすためには、架橋性モノマー(Z)の量は、共重合成分全量の10重量%以下、好ましくは7重量%以下であることが望ましい。  
10

本発明の製法において、まず、前記重合性モノマー(A)と重合性モノマー(B)とを含有した共重合成分を共重合させて共重合体を製造する。

15 共重合成分を共重合させる際には、通常の重合方法を採用すればよい。たとえば、共重合成分にラジカル重合開始剤を配合したのち、室温～約130℃の温度範囲で徐々に加熱する方法や、マイクロ波、紫外線、放射線(γ線)などの電磁波を照射して行なう方法などがあげられる。  
20 なお、加熱重合させるばあいには、段階的に昇温させてもよい。また、共重合は塊状重合法によってなされてもよく、溶媒などを用いた溶液重合法によってなされてもよく、またそのほかの方法によってなされてもよい。

前記ラジカル重合開始剤の代表例としては、たとえば  
25 アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合し

て用いることができる。なお、光線などを利用して共重合させるばあいには、光重合開始剤や増感剤をさらに添加することが好ましい。また、前記重合開始剤や増感剤の量は、共重合成分全量100部（重量部、以下同様）  
5 に対して0.002～2部、なかんづく0.01～1部であることが好ましい。

つぎに、前記のごとくえられた共重合体をコンタクトレンズ形状に成形する。

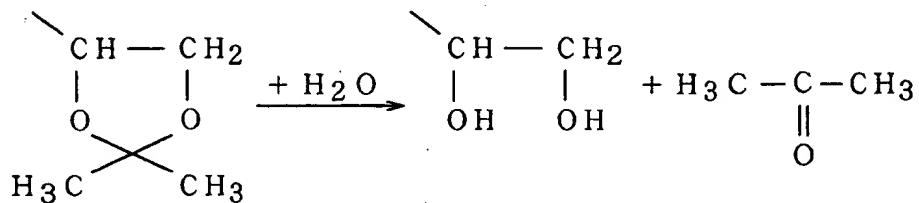
コンタクトレンズの成形方法にはとくに限定がなく、  
10 当業者が通常行なっている成形方法を採用することができる。かかる成形方法としては、たとえば切削加工法や  
鋳型（モールド）法などがある。切削加工法とは、適当な型または容器中で前記のごとく共重合を行ない、たとえば棒状、ブロック状、板状などの素材（共重合体）を  
15 えたのち、切削加工、研磨加工などの機械的加工により所望の形状に加工する方法である。また鋳型法とは、所望のコンタクトレンズ形状に対応した型を用意し、この型の中で前記のごとく共重合成分の共重合を行なって成形物（コンタクトレンズ材料）をえ、必要に応じて機械的に仕上げ加工を施す方法である。さらにかかる切削加工法と鋳型法とを組合わせた方法も採用することができる。

また、これら の方法とは別に、たとえばレンズ材料を与える共重合成分を硬質ポリマーに含浸させ、しかるのちに該共重合成分を共重合せしめ、全体をより硬質化して切削加工を施し、所望の形状に加工した成形品から硬質ポリマーを除去し、レンズ材料からなる成形品（コンタクトレンズ材料）をうる方法（特開昭62-278041

号公報、特開平1-11854号公報)なども、本発明において適用することができる。

ついで、かくしてえられたコンタクトレンズ材料に酸処理を施すことにより、本発明の親水性表面を有するコンタクトレンズがえられる。

すなわち、前記コンタクトレンズ材料を種々の有機酸または無機酸で酸処理することにより、その共重合体中のケタール基を水酸基に変換する。たとえば、つきの反応式に示されるように、イソプロピリデン基が加水分解によって除去されて共重合体の親水化が行なわれる。



なお、本発明において、酸処理をコンタクトレンズ材料に施すが、かかるコンタクトレンズ材料とは、共重合成分を共重合させてえられた、たとえばブロック状、板状、丸棒状などの所望の形状に加工されていない共重合体および該共重合体から切削加工法および／または鋳型法によってえられた、所望のコンタクトレンズ形状を有する加工品を含む概念である。

前記酸処理に用いられる酸としては、たとえば塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、蟻酸、トリフルオロ酢酸などがあげられる。なお、使用する酸の濃度が高いばあいには、レンズ材質の劣化を招いたり、クラックを生じたりする危険性があるため、酸処理は徐々にまたは段階的に処理液の濃度を高めて行なってもよい。この際の適当な酸濃度および浸漬時間は、被処理コンタクトレンズ材料の材

質や使用する酸の種類によって異なるので、一概には決定することができないが、通常、0.1～9.9 w/v %程度の濃度において室温下約1分間～24時間の処理が好適である。また、被処理コンタクトレンズ材料の材質中に親水性のモノマーが共重合されておらず、かつ湿潤剤も含浸されていないばあい、急激な脱ケタール化反応の励起はコンタクトレンズ材料にクラックを生じやすいため、とくに酸処理を徐々にまたは段階的に処理液の酸濃度を高めて行なってもよい。

10 前記酸処理による反応は標準処理方法および標準処理時間に厳密に規制されることなく、一定の許容範囲内で再現性よく行なうことができるため、工業的実施に際してはとくに有利である。

かくして酸処理してえられたコンタクトレンズは、炭酸ナトリウム水溶液などのアルカリ性水溶液に浸漬して中和処理してもよく、あるいは水または生理食塩水中で浸漬または煮沸処理がなされうる。

20 このように、本発明の製法によれば、高酸素透過性を有するとともに、その表面にすぐれた親水性が付与され、しかもかかる親水性が長時間にわたって良好に維持され、さらに耐脂質付着性などの耐汚染性にすぐれたコンタクトレンズを容易にうることができる。

つぎに、本発明の親水性表面を有するコンタクトレンズの製法およびそれからえられたコンタクトレンズを実施例にもとづいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1～6 および比較例 1

表 1 に示す共重合成分および重合開始剤を混合し、溶

解させて試験管に入れ、恒温水槽中にて30℃で16時間、40℃で24時間、50℃で8時間共重合させた。つぎに、これを循環乾燥器中にて50℃で5時間共重合させ、50℃から10℃／1.5時間の昇温速度で1205℃まで加熱重合させ、さらに120℃で1時間共重合させたのち、室温まで徐冷して透明な棒状の共重合体をえた。これを常法によりコンタクトレンズ形状に切削し、厚さ0.2mmおよび厚さ4mmの試験片をえた。

その後、試験片を6モル／リットルのHCl溶液に10時間浸漬することによって、試験片の酸処理を行ない、共重合体中のケタール基を水酸基に変換した（脱保護）。酸処理後の試験片を目視にて観察したところ、無色透明であった。

つぎに、実施例1～6でえられた試験片を用い、以下の方法にしたがって物性を調べた。その結果を表2に示す。

#### (イ) 酸素透過係数

理科精機工業（株）製の製科研式フィルム酸素透過率計を用い、35℃の生理食塩水中にて厚さ0.2mmの酸処理後の試験片の酸素透過係数を測定した。

なお、単位は( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )・( $\text{ml O}_2 / (\text{ml} \cdot \text{mm Hg})$ )であり、表2中の値は本来の値に $10^{11}$ を乗じたものである。

#### (ロ) 接触角

酸処理前、酸処理直後および大気中（室温）で1週間放置後において、厚さ4mmの試験片それぞれの接触角（度）を気泡法にて25℃で測定した。

なお、表1中の略号は、以下のことを示す。

I P G M A : 2 · 3 - O - イソプロピリデングリセロー  
ルメタクリレート

S i S t : トリス (トリメチルシロキシ) シリルスチレ  
ン

5 6 F P : 2 , 2 , 2 , 2' , 2' , 2' - ヘキサフルオ  
ロイソプロピルメタクリレート

N - V P : N - ビニル - 2 - ピロリドン

M A A : メタクリル酸

V B M A : 4 - ビニルベンジルメタクリレート

10 E D M A : エチレングリコールジメタクリレート

V - 6 5 : 2 , 2' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレ  
ロニトリル)

表 1

| 実施例番号   | 重合性モノマー(A) | 共重合成分(部)   |     |      |            |            |      | 重合開始剤<br>(部/共重合成分<br>全量100部) |  |
|---------|------------|------------|-----|------|------------|------------|------|------------------------------|--|
|         |            | 重合性モノマー(B) |     |      | 親水性モノマー(Y) | 架橋性モノマー(Z) |      |                              |  |
|         |            | 疎水性モノマー(X) | 6FP | N-VP |            |            |      |                              |  |
| IPGMA   | SiSt       |            |     |      | MAA        | VBMA       | EDMA | V-65                         |  |
| 1       | 5          | 51         | 54  | -    | -          | 6          | 1    | 0.1                          |  |
| 2       | 10         | 46         | 54  | -    | -          | 6          | 1    | 0.1                          |  |
| 3       | 10         | 60         | 40  | -    | -          | 6          | 1    | 0.1                          |  |
| 4       | 10         | 70         | 30  | -    | -          | 6          | 1    | 0.1                          |  |
| 5       | 20         | 46         | 44  | -    | -          | 6          | 1    | 0.1                          |  |
| 6       | 10         | 46         | 44  | 5    | 5          | 6          | 1    | 0.1                          |  |
| 比 較 例 1 | -          | 46         | 54  | 5    | 5          | 6          | 1    | 0.1                          |  |

表 2

| 実施例<br>番 号 | 試験片の物性 |          |       |        |
|------------|--------|----------|-------|--------|
|            | 酸素透過係数 | 接 触 角(度) |       |        |
|            |        | 酸処理前     | 酸処理直後 | 1週間放置後 |
| 1          | 114    | 86       | 40    | 52     |
| 2          | 114    | 72       | 26    | 42     |
| 3          | 115    | 81       | 25    | 38     |
| 4          | 120    | 84       | 28    | 38     |
| 5          | 89     | 78       | 24    | 37     |
| 6          | 94     | 58       | 18    | 20     |

表 2 に示された結果から、実施例 1 ~ 6 でえられた試験片は、いずれも高酸素透過性を有するものであることがわかる。また、これらの試験片の接触角は、それぞれ酸処理前と比べると酸処理直後にいちじるしく小さくなつており、すぐれた親水性が付与されていることがわかる。さらに 1 週間放置後であってもこれらの試験片の接触角の増大が少なく、良好な親水性が維持されていることがわかる。

つぎに、実施例 2 および比較例 1 でえられた酸処理後の試験片を用い、耐脂質付着性を以下の方法にしたがつて測定した。

#### (ハ) 耐脂質付着性

オレイン酸 0.3 g、リノール酸 0.3 g、トリパルミチン 4.0 g、セチルアルコール 1.0 g、パルミチン酸 0.3 g、スバームアセチ 4.0 g、コレステロール 0.4 g、パルミチン酸コレステロール 0.4 g およ

び卵黄レシチン 14.0 g からなる人工眼脂（pH 7 の緩衝液）を調製し、その中に酸処理後の試験片 S<sub>s</sub> を 37 °C で 5 時間浸漬し、流水洗浄したのち、該試験片に付着した脂質をエタノールとエーテルとの混合溶液（エタノール：エーテル = 3 : 1 （容積比）） 1 mL にて抽出した。えられた脂質抽出液 500 μL に濃硫酸 1 mL を加え、さらにバニリン 3 mg およびリン酸 2 mL を混合したのち、吸光度計（日本分光工業（株）製、UV-3100）を用いて 540 nm の吸光度を測定し、えられた吸光度 10 を A<sub>s</sub> とした。

また、人工眼脂に浸漬していない酸処理後の試験片 S<sub>c</sub> についても、人工眼脂に浸漬された酸処理後の試験片と同様にして脂質の抽出および吸光度の測定を行ない、えられた吸光度を A<sub>c</sub> とした。

15 単位重量当たりの脂質付着量 Q (mg/g) を次式にもとづいて求めた。

$$Q = 12.1654 (K_s - K_c) - 0.0523$$

ただし、K<sub>s</sub> は吸光度 A<sub>s</sub> / (酸処理後の試験片 S<sub>s</sub> の重量 (g)) 、K<sub>c</sub> は吸光度 A<sub>c</sub> / (酸処理後の試験片 S<sub>c</sub> の重量 (g)) を表わす。

その結果、比較例 1 の試験片が 0.240 mg/cm<sup>2</sup> であったのに対し、実施例 2 の試験片が 0.114 mg/cm<sup>2</sup> と 1/2 以下の脂質付着量であったことから、本発明の製法によってえられた実施例 2 の試験片は、耐脂質付着性にきわめてすぐれたものであることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の製法によれば、高酸素透過性を有するととも

に、その表面にすぐれた親水性が付与され、しかもかかる親水性が長時間にわたって良好に維持され、さらに耐脂質付着性などの耐汚染性にすぐれたコンタクトレンズを容易にうることができる。

- 5 また、前記製法によってえられた本発明の親水性表面を有するコンタクトレンズは、前記特性を兼備したものであるので、種々のコンタクトレンズ、とくに非含水性コンタクトレンズとして有用である。

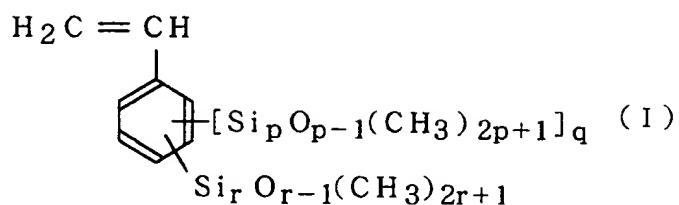
## 請求の範囲

1. ケタール化された糖（メタ）アクリレートおよびケタール化された糖グリセロール（メタ）アクリレートから選ばれた少なくとも 1 種の重合性モノマー（A）  
 5 と、

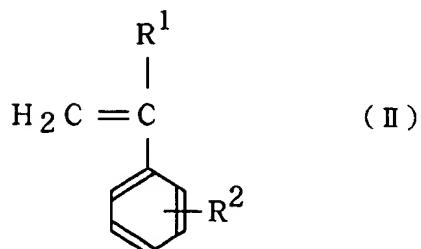
重合性モノマー（A）と共に重合可能な重合性モノマー（B）

とを含有した共重合成分を共重合させてえられた共重合体からなるコンタクトレンズ材料に酸処理を施すこと 10 を特徴とする親水性表面を有するコンタクトレンズの製法において、

重合性モノマー（B）が一般式（I）：

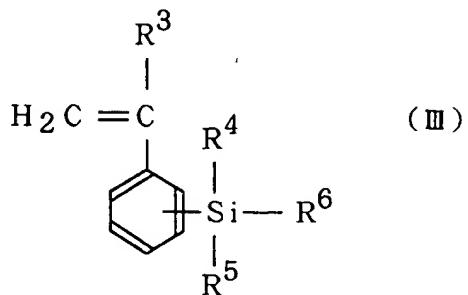


（式中、p は 1 ~ 15 の整数、q は 0 または 1、r は 15 1 ~ 15 の整数を示す）で表わされるシリコン含有モノマー、一般式（II）：



（式中、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup> は炭素数 1 ~ 10 のフルオロアルキル基または一般式：

(式中、mは1～3の整数、nは0または1～7の整数を示す)で表わされる基を示す)で表わされるフッ素含有モノマーならびに一般式(III)：



- 5 (式中、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立してメチル基または-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、R<sup>6</sup>は炭素数1～10のフルオロアルキル基を示し、その中にエーテル結合を有してもよい)で表わされるシリコンおよびフッ素含有モノマーから選ばれた少なくとも1種の疎水性モノマー(X1)を含有したものである親水性表面を有するコンタクトレンズの製法。
- 10 2. 重合性モノマー(A)が1・3-O-イソプロピリデングリセロールメタクリレートまたは2・3-O-イソプロピリデングリセロールメタクリレートである請求の範囲第1項記載の親水性表面を有するコンタクトレンズの製法。
- 15 3. 重合性モノマー(B)がその水素原子の少なくとも一部がフッ素原子で置換された炭素数1～12のアルキル基を有するフルオロアルキル(メタ)アクリレート(X2)を含有したものである請求の範囲第1項記載の親水性表面を有するコンタクトレンズの製法。
- 20 4. 重合性モノマー(B)が親水性モノマー(Y)を含有したものである請求の範囲第1項記載の親水性表面

を有するコンタクトレンズの製法。

5. 親水性モノマー( Y )が(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド系モノマーおよびビニルラクタム類から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲第4項記載の親水性表面を有するコンタクトレンズの製法。
6. 重合性モノマー( B )が架橋性モノマー( Z )を含有したものである請求の範囲第1項記載の親水性表面を有するコンタクトレンズの製法。
7. 請求の範囲第1項記載の製法によってえられた親水性表面を有するコンタクトレンズ。
- 10 8. 非含水性である請求の範囲第7項記載のコンタクトレンズ。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/00153

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>6</sup> G02C7/04, C08F220/30, C08F230/08, C08F212/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> G02C7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1997 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1997  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | JP, 2-229814, A (CIBA-Geigy AG.), September 12, 1990 (12. 09. 90), Pages 1, 5, 8, 9 & EP, 374752, A & AU, 8946876, A & PT, 92608, A & CA, 2005659, A & DK, 8906421, A & US, 5155194, A & DE, 58908944, G & ES, 2066834, T3 & IE, 64998, B | 1, 3-8<br>2           |
| Y         | JP, 60-173518, A (Toyo Contact Lens K.K.), September 6, 1985 (06. 09. 85), Pages 1, 2 (Family: none)  | 2                     |
| Y         | JP, 58-176618, A (Toyo Contact Lens K.K.), October 17, 1983 (17. 10. 83), Pages 1, 4, 7 (Family: none)  | 2                     |
| Y         | JP, 8-304746, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), November 22, 1996 (22. 11. 96), Page 6 (Family: none)  | 1                     |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

|   |  |
|---|--|
| * Special categories of cited documents:  |  |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date  | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  | "&" document member of the same patent family  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

Date of the actual completion of the international search  
April 9, 1998 (09. 04. 98)Date of mailing of the international search report  
April 28, 1998 (28. 04. 98)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP98/00153

**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y         | JP, 8-283345, A (Menicon Co., Ltd.),<br>October 29, 1996 (29. 10. 96),<br>Pages 1 to 5 & EP, 729041, A2 | 1                     |
| Y         | JP, 7-13109, A (Menicon Co., Ltd.),<br>January 17, 1995 (17. 01. 95),<br>Pages 1 to 5 (Family: none)    | 1                     |

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/00153

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1° G02C7/04

C08F220/30, C08F230/08, C08F212/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1° G02C7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X<br>Y          | J P, 2-229814, A (チバ・ガイギー・アクチエンゲゼル<br>シャフト), 12. 9月. 1990 (12. 09. 90), 第1<br>頁, 第5頁, 第8頁, 第9頁 & E P, 374752, A&AU,<br>8946876, A&PT, 92608, A&CA, 200565<br>9, A&DK, 8906421, A&US, 5155194, A<br>&DE, 58908944, G&ES, 2066834, T3<br>&IE, 64998, B | 1, 3-8<br>2      |
| Y               | J P, 60-173518, A (東洋コンタクトレンズ株式会<br>社), 6. 9月. 1985 (06. 09. 85), 第1-2頁 (フ<br>アミリーなし)  | 2                |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

09.04. 98

## 国際調査報告の発送日

28.04.98

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

浅野 美奈

2H 9611

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

| C(続き) 関連すると認められる文献 |   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|--------------------|---|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*    | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   |                  |
| Y                  | JP, 58-176618, A (東洋コンタクトレンズ株式会社), 17.10月. 1983 (17.10.83), 第1頁, 第4頁, 第7頁 (ファミリーなし) | 2                |
| Y                  | JP, 8-304746, A (旭化成工業株式会社), 22.11月. 1996 (22.11.96), 第6頁 (ファミリーなし)                 | 1                |
| Y                  | JP, 8-283345, A (株式会社メニコン), 29.10月. 1996 (29.10.96), 第1-5頁 & EP, 729041, A2         | 1                |
| Y                  | JP, 7-13109, A (株式会社メニコン), 17.1月. 1995 (17.01.95), 第1-5頁 (ファミリーなし)                  | 1                |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**